



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 231 442  
A2

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 86115266.8

⑮ Int. Cl. 3: C 08 F 8/32

⑭ Anmeldetag: 04.11.86

C 08 L 63/10, C 08 G 18/83

⑯ Priorität: 14.11.85 DE 3540464

⑰ Anmelder: PCI Polychemie GmbH Augsburg  
Piccardstrasse 10  
D-8900 Augsburg 1(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
12.08.87 Patentblatt 87/33

⑱ Erfinder: Psader, Josef  
Johann-Sebastian-Bach-Strasse 12  
D-8901 Neusäss(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
AT CH DE ES LI

⑲ Erfinder: Huber, Manfred  
Donauwörther Strasse 4  
D-8901 Königsbrunn(DE)

⑲ Erfinder: Reisch, Bruno  
Katharinengasse 24  
D-8900 Augsburg(DE)

⑳ Vertreter: Hansen, Bernd, Dr.rer.nat. et al,  
Hoffmann, Eitie & Partner Patentanwälte Arabellastrasse  
4  
D-8000 München 81(DE)

⑳ Reaktive Bindemittel.

⑳ Die Erfindung betrifft die Verwendung von  
(a) aktivierte Doppelbindungen enthaltenden Ver-  
bindungen aus der Gruppe Epoxy(meth)acrylat, Poly-  
ester(meth)acrylat, Polyester/Urethan(meth)acrylat, Poly-  
ether(meth)acrylat und ungesättigtem Polyester mit  
(b) Polyaminen mit wenigstens zwei primären oder  
sekundären Aminogruppen, wobei das Mengenverhältnis  
von (a) zu (b) im wesentlichen stöchiometrisch ist, zur Her-  
stellung von härrenden Bindemitteln, Imprägniermitteln, Be-  
schichtungsmitteln oder als reaktive Modifizierungsmittel für  
aminreaktive Polymersysteme.

EP 0 231 442 A2

Reaktive Bindemittel

Imprägnierungen, Versiegelungen und Beschichtungen auf Methacrylatbasis, die mit Peroxiden gehärtet werden, sind seit langem bekannt und vor allem wegen ihrer hohen Reaktionsgeschwindigkeit sowie 5 der Tieftemperaturhärtung beliebt. Nachteil ist die hohe Flüchtigkeit des Monomers, so daß sich derartige Anwendungen bei starker Sonneneinstrahlung oder starkem Wind ausschließen. Die Flüchtigkeit des Monomers führt natürlich auch zu 10 Geruchsbelästigungen während der Applikation. Ein weiterer Nachteil der peroxidgehärteten Methacrylatsysteme ist die kurze Verarbeitungszeit von 10 bis 20 Minuten. Diese kann auch nicht wesentlich verlängert werden, da das Material ansonsten 15 nicht durchhärtet und vor allem bei dünnen Schichten klebrig bleibt. Beschichtungen auf Methacrylatbasis sind außerdem hart und spröde. Vor allem bei Sanierungsarbeiten auf leicht rissigen oder rissegefährdeten Untergründen ist dies von 20 Nachteil.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, hartflexible und geruchsarme Beschichtungen auf Methacrylatbasis zu formulieren. Dazu hat man Copolymeren des Methylmethacrylats mit längerkettigen Methacrylsäureestern verwendet. Auf diese Weise werden bei geringerer Geruchsbelästigung während der Applikation zwar flexiblere Beschichtungen erhalten, die aber an der Oberfläche klebrig bleiben. Das bekannte Problem der Polymerisationsinhibition durch Luftsauerstoff, sowohl in den Poren von porösen Untergründen - was zu Haftungsproblemen führt - als auch an der Oberfläche tritt bei so modifizierten Methacrylatsystemen trotz Paraffinzusatz zum Ausschluß von Luftsauerstoff in verstärktem Maße auf.

Ebenso muß bei diesem System die kurze Verarbeitungszeit von nur 10 bis 20 Minuten beibehalten werden. Die chemische Beständigkeit derartiger Beschichtungen ist außerdem deutlich schlechter als bei herkömmlichen Methacrylatsystemen.

Daher wird eine nachträgliche Versiegelung mit unmodifiziertem Methylmethacrylharz empfohlen, was einen zusätzlichen Arbeitsgang erforderlich macht.

Ein geruchsarmes Methacrylatsystem auf der Basis von Dipentenyloxyethylmethacrylat ist bekannt. Der kommerzielle Einsatz dieses Produktes scheitert allerdings an dem gegenüber herkömmlichen Methacrylatharzen mehrfach höheren Preis. Selbst gegenüber Epoxidharzen liegt der Preis noch wesentlich höher.

5 Eine weitere Möglichkeit der Flexibilisierung kann man durch urethanmodifizierte Methylmethacrylat-  
harze erzielen. Man erhält dabei zwar flexiblere  
und klebfreie Beschichtungen, muß aber den Nach-  
teil in Kauf nehmen, daß der Verarbeiter vor Ort  
mit drei Komponenten hantieren muß, nämlich Füll-  
stoffen, isocyanathaltigem Methacrylatharz und  
Initiator.

10 Eine der Komponenten, das urethanmodifizierte  
Methylmethacrylatharz, ist zudem physiologisch be-  
denklich und muß vor Feuchtigkeit geschützt aufbe-  
wahrt werden.

15 Aufgabe der Erfindung ist es, neue reaktive Binde-  
mittel zur Verfügung zu stellen, die leicht und in  
vielfachen Modifikationen hergestellt werden  
können und als solche als Bindemittel, für Impräg-  
nierungen, Versiegelungen, Beschichtungen oder als  
20 reaktive Modifizierungsmittel für aminreaktive  
Polymersysteme verwendet werden können.

25 Diese Aufgabe wird durch die Verwendung gemäß An-  
spruch 1 gelöst.

30 Durch die Auswahl der Komponenten (a) und (b)  
können die physikalischen und chemischen Eigen-  
schaften der daraus erhaltenen Produkte in weiten  
Grenzen variiert werden.

30 Aktivierte Doppelbindungen enthaltende Verbindun-  
gen sind im Sinne der Erfindung Epoxy(meth)acry-  
late, Polyester(meth)acrylate, Polyester/Urethan-  
(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate und  
ungesättigte Polyester. Solche Verbindungen sind  
also

beispielsweise: Das Umsetzungsprodukt eines Epoxidharzes auf Basis Bisphenol A mit (Meth)-acrylsäure, wobei diese Umsetzung ganz oder teilweise erfolgen kann, so daß noch gegebenenfalls 5 freie Epoxygruppen in dem Umsetzungsprodukt enthalten sind. Als Polyester(meth)acrylat kommt beispielsweise das Umsetzungsprodukt aus Hexandiol, Adipinsäure und Hydroxypropylmethacrylat in Frage. Ein Polyester/Urethan(meth)acrylat ist beispielsweise 10 ein Produkt, das sich aus Butandiol, Adipinsäure, Toluylendiisocyanat und Hydroxyethylmethacrylat aufbaut. Ein Polyether(meth)acrylat erhält man beispielsweise durch Umsetzen von Polyethylen-, oder Polypropylenoxid mit (Meth)acrylsäure. 15 Ungesättigte Polyester sind solche Verbindungen, wie sie dem Fachmann für die Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen bekannt sind, beispielsweise das Umsetzungsprodukt aus Maleinsäure-anhydrid mit einem Diol, z.B. Butandiol.

20 Diese aktivierte Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen können mit Radikalfängern entsprechend stabilisiert werden. Geeignete Stabilisierungsmittel sind beispielsweise Radikalfänger wie 25 Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether. Diese Stabilisatoren stören auch bei der späteren Härtung mit Polyaminverbindungen nicht.

30 Die Komponente (b), das Polyamin, ist eine Verbindung, die wenigstens zwei primäre oder sekundäre Aminogruppen enthält. Solche Polyamine sind dem Fachmann bei der Verwendung mit Epoxidharzen bekannt. Sie werden unter anderem in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie Makromolekulare 35 Stoffe 2", 4. Aufl., Bd. 14/2, Seiten 516 bis 523

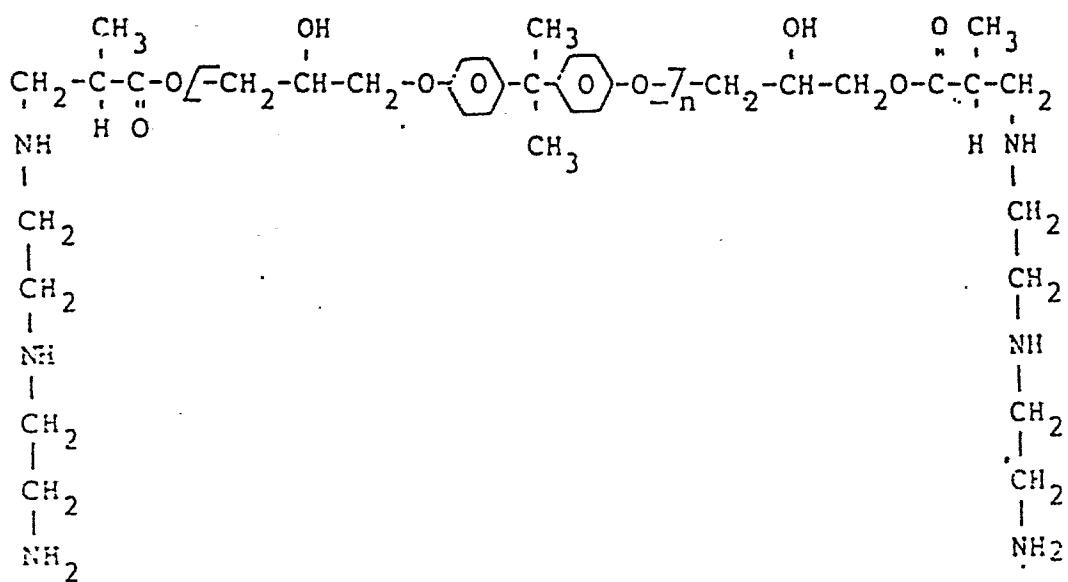
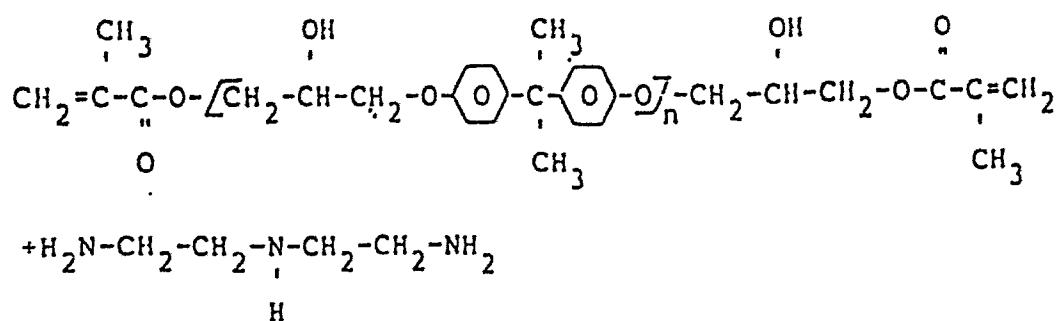
und H. Kittel, "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Bd. 1, Teil 2, Seiten 664 bis 668 beschrieben.

5 Geeignete Polyamine sind somit beispielsweise: Diethylentriamin, Isophorondiamin und Trimethylhexamethylen diamin.

10 Das Mengenverhältnis der Komponente (a) zu der Komponente (b) ist durch die Stöchiometrie grundsätzlich vorgegeben. Dies bedeutet nicht, daß eine vollständige stöchiometrische Umsetzung erfolgen muß oder angestrebt wird. Die Mengenverhältnisse können deshalb so gewählt werden, daß nur ein Teil 15 der jeweiligen Reaktivität bzw. Aktivität in den Komponenten (a) und (b) für die Umsetzung zwischen diesen Komponenten verbraucht wird. Dies wird im Anspruch 1 als "im wesentlichen stöchiometrisch" bezeichnet.

20 Das reaktive, mit Polyaminen härtende Bindemittel wird vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte aminreaktive Polymersystem, angewendet.

25 Um bei dem erfindungsgemäßen Bindemittelsystem zu räumlich vernetzten Polymergerüsten zu kommen, wird einer der beiden hauptsächlichen Reaktionspartner (a) und (b) in einer Funktionalität 30 größer 2 gewählt, wobei der andere mindestens eine Funktionalität von 2 aufweisen muß. Schematisiert laufen am Beispiel eines Epoxymethacrylats mit Diethylentriamin als Härter folgende Reaktionen ab:



$$n = 1 - 10$$

In den nachfolgenden Beispielen wird die Verwendung der aktivierte Doppelbindungen enthaltenen Verbindungen für Imprägnierungen, Versiegelungen oder Beschichtungen gezeigt.

5

Die Mengenangaben in den Beispielen sind jeweils Gewichtsteile.

10

Beispiel 1

Komp. I 50,0 Teile Polyester/Urethan(meth)acrylat,  
aufgebaut aus Butandiol,  
15 Adipinsäure, Toluylendiisocyanat  
und Hydroxyethylmethacrylat,  
MG ca. 650

50,0 Teile

20

Komp. II 9,0 Teile Xylylendiamin

Beide Komponenten werden miteinander gründlich vermischt. Man erhält eine lösungsmittelfreie Versiegelung mit einer Verarbeitungszeit von 12 Minuten, die innerhalb von 8 Stunden bei Raumtemperatur aushärtet und Filme hoher Härte und Kratzfestigkeit ergibt und eine gute Beständigkeit gegen Lösungsmittel zeigt.

30

Beispiel 2

35

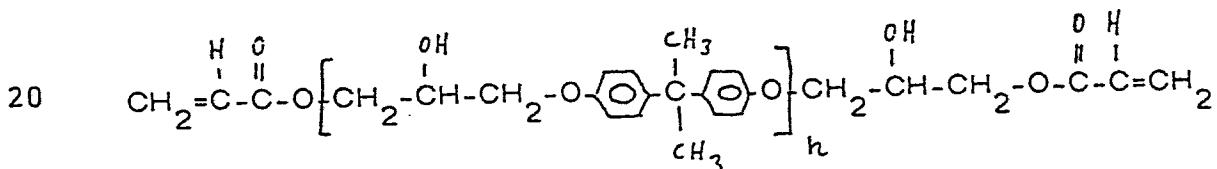
Komp. I 50,0 Teile Epoxyacrylat der Formel A  
30,0 Teile Schwerspat  
30,0 Teile Quarzmehl,  
30,0 Teile Quarzsand  
140,0 Teile

8-  
Komp. II 9,0 Teile Xylylendiamin

Man erhält eine selbstverlaufende Beschichtungsmasse. Die Topfzeit beträgt ca. 35 Minuten. Die ausgehärtete Beschichtung weist eine zäh-harte und kratzfeste Oberfläche auf und ist besonders für leicht rissige bzw. rissegefährdete Untergründe geeignet.

Dieses Beispiel zeigt, daß man zu den erfindungsgemäß verwendeten Bindemitteln übliche Füllstoffe, im vorliegenden Falle Schwerspat, Quarzmehl und Quarzsand hinzufügen kann.

Im allgemeinen können bis zu etwa 120 Gew.-% an Füllstoffen sowie üblichen Additiven, wie Farbstoffen etc. zugegeben werden.



(A)

n = 1-2

25

30

Beispiel 3

Komp. I 50,0 Teile Polyestermethacrylat, aufgebaut  
aus Hexandiol, Adipinsäure und  
5 Hydroxypropylmethacrylat, MG  
ca.500

30,0 Teile Schwerspat  
30,0 Teile Quarzmehl  
30,0 Teile Quarzsand  
10 140,0 Teile

Komp. II 20,0 Teile modifizierter aliphatischer Poly-  
aminhärter (mit einem H-Äquivalent-  
gewicht von 95 g/Mol)

15 15,0 Teile modifizierter aliphatischer Poly-  
aminhärter (mit einem H-Äquivalent-  
gewicht von 135 g/Mol)

---

35,0 Teile

20 Nach dem Mischen der Komponenten I und II erhält  
man eine Fugenvergußmasse mit einer Verarbeitungs-  
zeit von 20 bis 25 Minuten. Das ausgehärtete  
Material ist stramm-elastisch und für befahrbare  
25 Fugen geeignet.

Aus dem Stand der Technik sind Bindemittel mit  
verkappten Isocyanatgruppen, die mit mehrfunktio-  
nellen Aminen, z.B. Isophorondiamin oder mit Tri-  
30 methylhexamethylendiamin gehärtet werden können,  
bekannt. Solche Produkte finden beispielsweise als  
Bindemittel für Dachbeschichtungen, für dauer-  
elastische Dichtungsmassen, auch in Verbindung mit  
Teer, sowie zum Elastifizieren von Epoxidharzen,

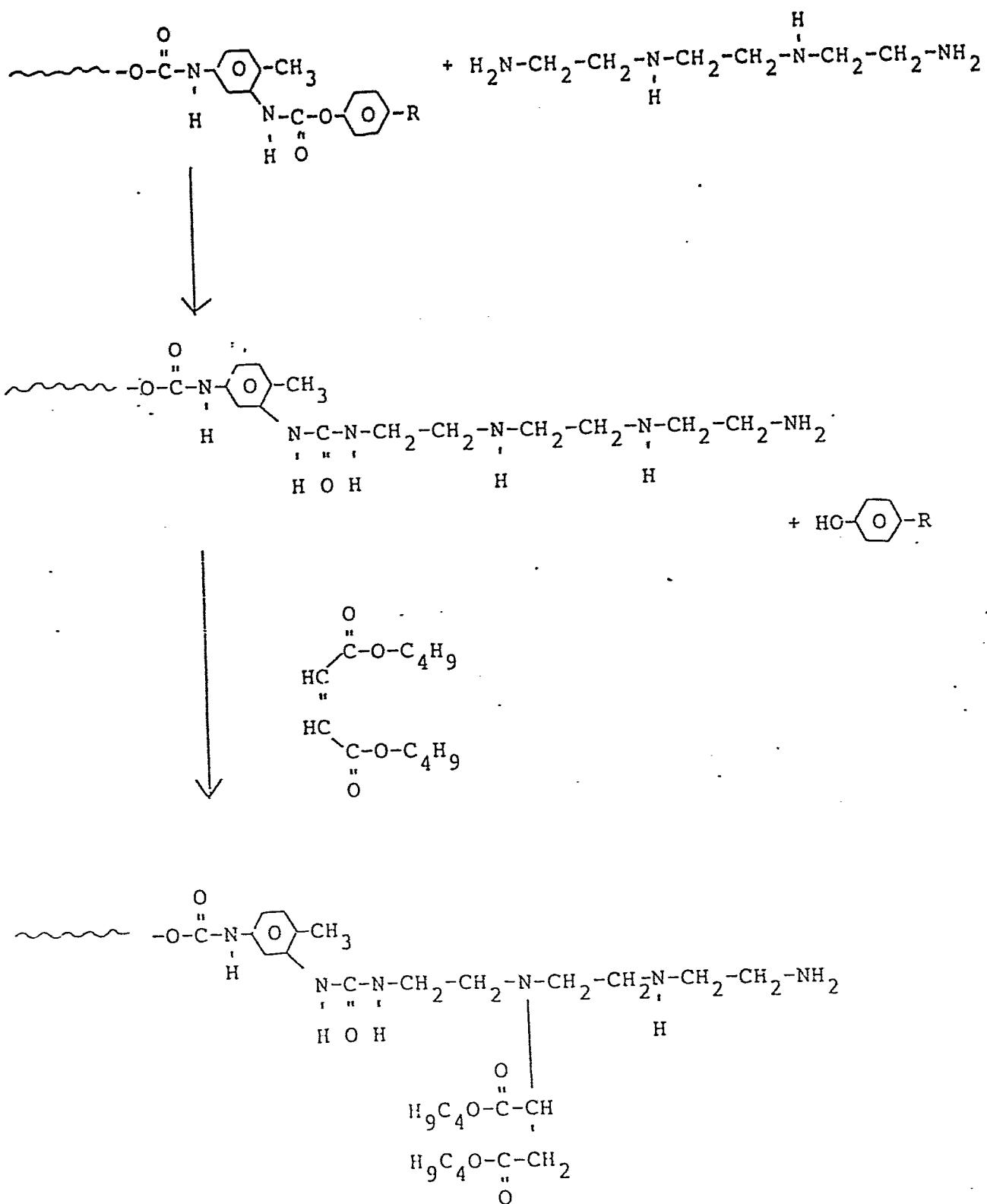
Verwendung. Diese bekannten Bindemittel mit ver-  
kappten Isocyanatgruppen haben den Vorteil, daß  
sie gegenüber Feuchtigkeit unempfindlich sind und  
sich für den jeweiligen Anwendungszweck genau re-  
zeptieren lassen. Ein Nachteil ist aber in der  
5 verhältnismäßig hohen Viskosität (ca. 80 000 mPas)  
zu sehen, so daß man für diese Produkte Weich-  
macher benötigt, und zwar in verhältnismäßig  
großer Menge bis zu 30 Gew.-%. Gibt man dann noch  
10 Füllstoffe hinzu, müssen zusätzliche Mengen an  
Weichmacher verwendet werden, um die Füllstoffe  
aufzunehmen. Bei der Verwendung von Weichmachern  
besteht aber immer die Gefahr, daß der Weichmacher  
15 im Laufe der Zeit auswandert, daß sich die Chemi-  
kalienbeständigkeit der Beschichtungen etc. ver-  
schlechtert und auch, daß die Härte erniedrigt  
wird. Auch die Oberflächeneigenschaften sind häu-  
fig unbefriedigend, weil sie klebrig sind. Weiter-  
hin wurde schon vorgeschlagen, daß man Verbindun-  
20 gen mit aktivierten Doppelbindungen, z.B. Acryl-  
säure- oder Methacrylsäureester oder Vinylester  
als reaktive Verdünner für Epoxidharze verwenden  
kann. Diese werden dann über eine Michael-Addition  
mit den als Härter verwendeten Polyaminen/Poly-  
25 aminoamiden in das Polymergerüst eingebaut.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich  
die Kombination aus (a) und (b) auch als reaktive  
Modifizierungsmittel in aminreaktiven Polymer-  
30 systemen eignen. Über die zur Härtung verwendete  
Polyaminverbindung wird der reaktive Verdünner in  
das Polymergerüst eingebaut.

Unter aminreaktiven Polymersystemen werden im  
35 Sinne der vorliegenden Erfindung solche Systeme

verstanden, bei denen die Polymeren reaktionsfähige Gruppen enthalten, welche mit dem aktiven Wasserstoff eines Amins zu reagieren in der Lage sind. Solche aminreaktiven Polymersysteme sind 5 insbesondere Epoxidharzsysteme, von denen ja bekannt ist, daß sie mit Aminen härten. Dazu gehören weiterhin auch beispielsweise Polymersysteme mit verkappten Isocyanatgruppen, bei denen man mit der Kombination aus (a) und (b) die gewünschte Modifi- 10 zierung durchführen kann und man auf diese Weise den Zusatz von Weichmachern vermeidet.

15 Am Beispiel von Toluylendiisocyanat mit verkappten Isocyanatgruppen findet unter Verwendung von Tri- ethylentetramin als Härter und Maleinsäuredibutylester folgende Reaktion statt:



1158

$\sim\sim\sim\sim$  = Prepolymergerüst

Durch den Einbau des reaktiven Modifizierungs-  
mittels in das Polymergerüst ist eine Auswanderung  
desselben ausgeschlossen, die Chemikalienbestän-  
digkeit und die Shore-A-Härte kann selbst bei  
5 hohen Anteilen des Modifizierungsmittels im er-  
wünschten Bereich (20 bis 40) gehalten werden.  
Durch die Auswahl des reaktiven Modifizierungs-  
mittels ist eine gewisse Steuerung der Shore-A-  
Härte möglich. Außerdem neigen so formulierte Pro-  
10 dukte weniger zum Kleben.

Die Erfindung ermöglicht also die Herstellung von  
hochgefüllten Formulierungen für Fugendichtungs-  
massen, Dachbeschichtungen etc. mit guten mechani-  
15 schen und chemischen Eigenschaften. Dies führt zu  
wirtschaftlichen Vorteilen, einmal dadurch, daß  
die Systeme höher gefüllt werden können und zum  
anderen dadurch, daß die erfindungsgemäß verwende-  
ten reaktiven Modifizierungsmittel preiswert zur  
20 Verfügung stehen.

Wie an dem vorher gezeigten Beispiel der Umsetzung  
von Toluylendiisocyanat mit verkappten Isocyanat-  
gruppen unter Verwendung von Triethylentetramin  
25 als Härter und von Maleinsäuredibutylester schon  
gezeigt wurde, kann eine weitere Komponente mit-  
verwendet werden. Diese weitere Komponente kann  
ein mono- oder mehrfunktioneller alpha,beta-unge-  
sättigter Aldehyd, Keton, Carbonsäureester, Vinyl-  
30 ester, Maleinsäureester, Fumarsäureester oder  
Acrylnitril sein. Diese weiteren Verbindungen  
werden, im Falle ihres Einsatzes, zusätzlich zu  
den Komponenten (a) und (b) verwendet, wodurch  
eine weitere Modifizierung und Flexibilisierung

14  
für die vorgesehenen Anwendungsgebiete ermöglicht  
wird.

5 Geeignete alpha,beta-ungesättigte Aldehyde sind  
beispielsweise Acrolein und Crotonaldehyd. Ein ge-  
eignetes alpha,beta-ungesättigtes Keton ist bei-  
spielsweise Isophoron. Als Carbonsäureester kommt  
beispielsweise ein Acrylsäure- oder Methacryl-  
säure-Alkylester in Frage. Geeignete Vinylester  
10 sind Vinylacetat und Vinylpropionat. Als Malein-  
säure- oder Fumarsäureester können Maleinsäuredi-  
butylester und Fumarsäuredihexylester genannt  
werden.

15 Beispiel 4

Komp. I 75,0 Teile Phenolblockiertes Isocyanat-  
prepolymer  
25,0 Teile Benzylbutylphthalat  
20 4,0 Teile Toluol  
9,1 Teile Maleinsäuredibutylester  
1,2 Teile Butylacrylat/Vinylisobutyl-  
ether-Copolymerisat  
85,0 Teile China Clay  
25 28,0 Teile Bariumsulfat  
4,0 Teile Talkum

231,3 Teile

30 Komp. II 3,8 Teile Triethylentetramin  
2,0 Teile Katalysator (ortho-  
Toluylbiguanid)  
75,0 Teile lösungsmittelfreier Teer  
(Viskosität 2000 mPa's)  
35 7,5 Teile Toluol

88,3 Teile

Die gießfähige Fugendichtungsmasse hat eine Verarbeitungszeit von ca. 1 Stunde, eine Shore-A-Härte von 15 bis 20 im ausgehärteten Zustand und eine sehr hohe Dehnfähigkeit und Kerbzähigkeit.

5 Aufgrund der Teermodifizierung ist sie für Dehnungsfugen im Tiefbau geeignet. Ein vergleichbarer Ansatz ohne die Mitverwendung des reaktiven Verdünners Maleinsäuredibutylester ist nicht gießfähig, weist eine Shore-A-Härte von 30 bis 35 auf  
10 und ist klebrig an der Oberfläche.

Beispiel 5

15 Komp. I 75,0 Teile Phenolblockiertes Isocyanat-  
prepolymer  
20,0 Teile Benzylbutylphthalat  
9,1 Teile Epoxyacrylat aus Beispiel 2  
1,2 Teile Butylacrylat/Vinylisobutyl-  
ether-Copolymerisat  
20 2,0 Teile Polyacrylsäurebutylester  
1,0 Teile epoxyfunktionelles Trimethoxy-  
silan (Haftvermittler)  
92,0 Teile China Clay  
15,1 Teile Cumaron-Inden-Harz  
25 (Molekulargewicht ca. 1000)  
5,0 Teile Talkum  
8,0 Teile hydrophobe Kieselsäure  

---

30 228,4 Teile  
Komp. II 3,2 Teile Diethylentriamin  
1,5 Teile Katalysator (ortho-  
Toluylbiguanid)  
35 30,0 Teile Cumaron-Inden-Harz mit einem

Molekulargewicht von ca. 1000

34,7 Teile

5 Die standfeste Fugendichtungsmasse hat eine Verarbeitungszeit von 1,5 Stunden. Die Shore-A-Härte beträgt 30. Dehnfähigkeit und Rückstellvermögen sind hervorragend. Sie kann für Dehnungsfugen im Hochbau eingesetzt werden.

10 Ein vergleichbarer Ansatz ohne das reaktive Modifizierungsmittel Epoxyacrylat weist eine so feste Konsistenz auf, daß das Material nicht mehr spritzbar ist. Die Shore-A-Härte eines solchen  
15 Materials beträgt ca. 50.

Patentansprüche:

## 1. Verwendung von

- (a) aktivierte Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen aus der Gruppe Epoxy(meth)acrylat, Polyester(meth)acrylat, Polyester/Urethan(meth)-acrylat, Polyether(meth)acrylat und ungesättigtem Polyester mit
- (b) Polyaminen mit wenigstens zwei primären oder sekundären Aminogruppen, wobei das Mengenverhältnis von (a) zu (b) im wesentlichen stöchiometrisch ist, zur Herstellung von härrenden Bindemitteln, Imprägniermitteln, Beschichtungsmitteln oder als reaktive Modifizierungsmittel für aminreaktive Polymer-systeme.

## 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mono- oder mehrfunktionelle alpha,beta-ungesättigte Aldehyde, Ketone, Carbonsäureester, Vinylester, Maleinsäureester, Fumarsäureester oder Acrylnitril neben den Komponenten (a) und (b) verwendet werden.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aminreaktive Polymersystem ein übliches Epoxidharzsystem ist.

5 4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das reaktive, mit Polyamin härrende Bindemittel in einer Menge von 2 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polymersystem, anwendet.

10 5. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Stabilisierung der aktivierte Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen Radikalfänger verwendet werden.

15 6. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Radikalfänger Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether ist.